



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 669 561 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 32 B 27/06
B 32 B 15/04
B 32 B 29/00
B 65 D 35/02

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 5537/85

⑳② Anmeldungsdatum: 24.12.1985

⑳③ Priorität(en): 28.12.1984 US 687443

⑳④ Patent erteilt: 31.03.1989

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1989

⑦③ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)

⑦② Erfinder:
Tavss, Edward A., Kendall Park/NJ (US)
Santalucia, John, East Brunswick/NJ (US)
Temnikow, Victor, New Brunswick/NJ (US)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Laminat und Pastenspenderbehälter aus diesem Laminat.

⑤⑦ Es wird ein Laminat beschrieben, das Polypropylen-
schichten umfasst, zwischen denen sandwichartig eine
Metallfoliensicht und eine Papierschicht angeordnet
sind, die alle in geeigneter Weise miteinander verklebt
sind. Das Laminat kann zur Herstellung einer Zahnpasta-
tube verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Laminat, gekennzeichnet durch eine erste Schicht (11) aus einem Polypropylen, eine zweite Schicht (13) aus Metallfolie, eine dritte Schicht (15) aus Papier und eine vierte Schicht (16) aus einem Polypropylen.

2. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Polypropylen an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff (12) befestigt ist.

3. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Polypropylen mit einem Klebstoff befestigt ist.

4. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Polypropylen an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff befestigt ist und dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Polypropylen mit einem Klebstoff befestigt ist.

5. Laminat nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure ist.

6. Zusammendrückbarer Pastenspenderbehälter aus einem Laminat, gekennzeichnet durch eine erste innere Schicht (11) aus einem Polypropylen, eine zweite Schicht (13) aus Metallfolie, eine dritte Schicht (15) aus Papier und eine äussere vierte Schicht (16) aus einem Polypropylen.

7. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Polypropylen an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff (12) befestigt ist.

8. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Polypropylen mit einem Klebstoff befestigt ist.

9. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (11) aus dem Polypropylen an der Metallfolie (13) mit einem Klebstoff befestigt ist und dass die dritte Schicht (15) aus Papier an der vierten Schicht (16) aus dem Polypropylen mit einem Klebstoff befestigt ist.

10. Behälter nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure ist.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Laminat und einen Pastenspenderbehälter aus diesem Laminat, insbesondere zusammendrückbare Spender, deren Behälterteil aus laminierten Wänden gebildet ist, wobei in allen dafür anfälligen Bereichen des Behälters Produktpermeation und -absorption sowie Sauerstoffabsorption im wesentlichen unterdrückt werden.

Im Verpackungsbereich sind aus Metall oder Kunststoff bestehende zusammendrückbare Tuben seit langem bekannt. Tuben aus extrudiertem Metall sind brüchig und längerer Gebrauch führt nicht selten zu Wandbrüchen, so dass die Ware aus einer anderen Stelle als der im wesentlichen starren Spenderöffnung austritt. Von den bekannten Metalltuben sind Aluminiumtuben, die wahrscheinlich am wenigsten brüchig sind, in ihrem Anwendungsbereich eingeschränkt, da es bis heute nicht möglich war, auf ihre Innenflächen einen wirklich befriedigenden Überzug aufzubringen, wenn es erforderlich war, einen Angriff und Korrosion des Metalls durch alkalische oder saure Inhaltsstoffe und eine Verunreinigung des Inhalts durch die Reaktionsprodukte zu verhindern. Abgesehen von der relativ brüchigen Natur einer Metalltube kommt hinzu, dass die genannte innere Beschichtung eine zusätzliche Herstellungsstufe erfordert, die notwendigerweise den Preis des fertigen Artikels erhöht.

Tuben aus Polyethylen und anderen Kunststoffen werden zur Verpackung vieler Materialien verwendet; es wurde beobachtet, dass bestimmte Waren nach einiger Zeit in solchen Verpackungen verderben. Kunststoffe wie beispielsweise Polyethylen sind in gewissem Ausmass permeabel, wenn sie in den für tubenförmige Behälter verwendeten Wandstärken eingesetzt werden. Die in den meisten Zahnpasten zur Geschmacksverleihung enthaltenen essentiellen Öle nehmen volumenmässig während der Lagerung des Behälters ab, wodurch die Zahnpasta weniger schmackhaft wird. Weiterhin absorbiert die Wand des Kunststoffbehälters mit der Zeit Sauerstoff, und schliesslich wird das Produkt zersetzt, was bei fluoridhaltigen Zahnpasten in der Tat beobachtet wurde. Ein weiterer Nachteil der Kunststofftube besteht darin, dass ihre Oberfläche nicht in der Lage ist, ohne weiteres Druck- oder Dekorationsmaterial aufzunehmen. Weiterhin zeigen Kunststofftuben, beispielsweise solche aus Polyethylen, einen Gedächtniseffekt; d. h. dass sie nach dem Ausdrücken nicht zusammengedrückt bleiben, was bei Zahnpastatuben besonders nachteilig ist.

Um den vorstehend genannten Problemen zu begegnen, wurde dementsprechend vorgeschlagen, eine Metallfoliensperrschicht zwischen der Ware und dem Polyethylen-Tubenkörper vorzusehen. Hierbei wird dem Zusammendrückbarkeitsproblem dadurch begegnet, dass die Metallschicht ihre Zusammendrückbarkeit auf den Kunststoff überträgt. Weiterhin verhindert die Metallfoliensperrschicht zwischen der Ware und dem Polyethylen-Tubenkörper den vorstehend genannten Verlust von essentiellen Ölen und die Absorption von Sauerstoff. Die metallene Sperrschicht wurde als eine Zwischenschicht zwischen anliegenden Folien aus Polyethylen vorgeschlagen, und ein Laminat soll durch Wärme mit oder ohne geeignete Klebstoffe gebildet werden. Zwar bewirkt eine Struktur dieses allgemeinen Typs, dass in gewissem Ausmass die Produktpermeation und die Sauerstoffabsorption durch den Tubenkörper verhindert werden, und das gilt insbesondere, wenn die innere thermoplastische Schicht ein Copolymer aus Ethylen und einem eine polare Gruppe enthaltenden Monomer ist, welches mit ersterem copolymerisierbar ist. Dennoch verbleibt die Möglichkeit der Zersetzung der Ware, wenn auch in einem viel geringeren Ausmass.

Aus der CA-PS 728 525 ist eine laminierte Tube bekannt, die eine innere Schicht aus Polyethylen enthält. Das Problem der Absorption von Geschmacksöl durch die thermoplastische Wand wird erörtert und die Verwendung von Nylon zu dessen Überwindung vorgeschlagen.

In der US-PS 4 139 665 ist ein Laminat beschrieben, das kein Metall enthält. Bei diesem Laminat wird unter anderem Polypropylen als Innenschicht verwendet, um als Sperrschicht gegen Feuchtigkeit und Wasserdampf zu wirken. Ein thermoplastisches Acrylnitril-Copolymer dient als Geschmacksmittelsperrschicht. Dieses Laminat ist von der vorliegenden Erfindung insofern verschieden, als es keine Metallfolie enthält. Weiterhin enthält die US-PS 4 139 665 keinen Hinweis auf die Wirksamkeit von Polypropylen als Geschmacksmittelsperrschicht.

In der US-PS 3 958 721 ist eine zusammendrückbare laminierte Tube beschrieben, die auch keine Metallschicht enthält. Zwar enthält diese Tube Polypropylen, aber es findet sich kein Hinweis darauf, dass die geringe Geruchspereabilität und die hohe Widerstandsfähigkeit gegen Öl durch die Polypropylenfolie gewährleistet wird.

In keiner der oben genannten Literaturstellen ist Polypropylen als Innenschicht von zusammendrückbaren laminierten Tuben, die Metallfolien enthalten, beschrieben. In den Fällen, in denen Polyolefine erwähnt sind, wird kein Hinweis auf die hohe Widerstandsfähigkeit gegen Absorption von essentiellen Geschmacksölen gegeben. Tatsächlich ist das Problem bei Polyethylen dessen hohe Geschmacksmittelabsorption.

Im folgenden wird gezeigt, dass Polypropylen, eine mit Polyethylen eng verwandte Chemikalie, überraschenderweise im wesentlichen nicht absorbierend gegenüber Geschmacksölen ist. Die Tube enthält als die innerste und die äusserste Schicht Polypropylen sowie Papier, Aluminiumfolie und einen Klebstoff als Zwischenschichten.

Es ist daher ein wichtiges Ziel der vorliegenden Erfindung, einen zusammendrückbaren Spenderbehälter zu schaffen, dessen Körper einen laminierten Wandaufbau aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Schaffung eines tubenförmigen Behälters mit einer Vielzahl von aneinanderhaftenden Schichten in dessen Körper, wobei eine dieser Schichten, wie eine Metallfolie, eine Sperre gegen Produktwanderung und Sauerstoffabsorption darstellt und eine weitere dieser Schichten ein Polypropylen oder ein Copolymer oder eine Mischung desselben von unterschiedlicher Dichte und Kristallinität ist. Die letztere Schicht bildet die Innenschicht und vorzugsweise die Aussenschicht, wobei zwischen diesen verschiedene weitere Laminatschichten angeordnet sind.

Diese weiteren Schichten umfassen Papier und geeignete Klebe- und Bindemittel, z. B. ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure.

Der erfindungsgemässe zusammendrückbare Spender kann aus der erfindungsgemässen Laminatfolie mit konventionellen und bekannten Apparaten hergestellt werden. Beispiele für eine solche Apparatur und ein solches Verfahren können aus der US-PS 3 832 964 entnommen werden, die hiermit durch Bezugnahme zum Bestandteil der vorliegenden Beschreibung gemacht wird.

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung laminierter Tuben geschaffen, bei dem ein Tubenkörper aus einer Sperrschicht und einem darauf laminierten Polypropylen oder Copolymer desselben hergestellt wird; der laminierte Tubenkörper wird dann auf einen Formteil mit einem auch auf diesem befindlichen Barriereanteil zusammengebracht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren näher erläutert, in denen gleiche Ziffern stets gleiche Teile bedeuten; es zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt durch ein Stück eines erfindungsgemässen Laminats und

Fig. 2 eine Seitenansicht eines erfindungsgemässen zusammendrückbaren Spenderbehälters, der das erfindungsgemässe neue Konzept verkörpert, wobei Teile der Behälterwand entfernt sind, um die Laminatstruktur sichtbar zu machen.

Das erfindungsgemässe Thermoplast ist ein Polypropylen. Zunächst wird nun auf Fig. 1 Bezug genommen, in der ein Substrat 10 im Querschnitt gezeigt ist, wodurch die Komponenten der sandwichartigen Struktur offengelegt sind, die die Laminatanordnung ausmachen.

Man erkennt, dass die unterste Schicht 11 ein Polypropylen ist. Die zweite Schicht 12 darüber ist eine Klebstoffschicht, die die Polypropylen-schicht 11 mit der dritten Schicht 13, die eine Metallfolie wie eine Aluminiumfolie ist, verbindet. Die vierte Schicht 14 ist ein weiterer Klebstoff, der die andere Oberfläche der Metallfoliensicht 13 klebend auf einer Papierschicht 15 befestigt. Die oberste Schicht 16 ist ein Polypropylen.

Das Polypropylen ist besonders geeignet, da es sehr geringe Geschmacksmittelabsorptionseigenschaften zeigt, was aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist, in denen Polypropylen mit Polyethylen verglichen wird, wobei die Dicken der Schichten oder Beschichtungen dieselben sind.

Tabelle I
Absorption von unverdünntem Geschmacksöl durch Polymere

	Absorption (%)
Polypropylen Tenite 4230G (Eastman)	1,3
Polypropylen F120F (United States Steel)	1,6
Polypropylen FP200F (United States Steel)	2,3
Polypropylen Vestrolen P3200 (Huls Plastic)	2,3
Polyethylen geringer Dichte Tenite 154 (Eastman)	5,5
Polyethylen geringer Dichte Lupolen 1804H (BASF)	5,6±0,14

Tabelle II
Verlust von Geschmacksmittel aus aromatisierter Zahnpasta an Polymere

	Geschmacksmittelverlust*
Polypropylen Tenite 4230G (Eastman)	31
Polypropylen F120F (United States Steel)	38
Polypropylen F200F (United States Steel)	38
Polyethylen geringer Dichte Lupolen 1804H (BASF)	100
Polyethylen geringer Dichte Tenite 154 (Eastman)	130

* Bezogen auf BASF Polyethylen geringer Dichte, das willkürlich gleich 100 gesetzt wurde; je kleiner die Zahl ist, um so weniger Geschmacksmittel ging aus der Zahnpasta verloren.

Tabelle III
Relative Geschmacksmittelabsorption durch Polymere aus aromatisierter Zahnpasta*

	22 °C	32 °C	49 °C
Aluminium	0	0	0
Polypropylen FP200F (United States Steel)	34	51	55
Polypropylen F120 (United States Steel)	55	68	73
Polyethylen geringer Dichte 6560 (ARCO)	76	76	76
Polyethylen geringer Dichte NPE853 (Norchem)	69	76	104
Polyethylen geringer Dichte Lupolen 1804H (BASF)	100±19	107±14	119±10

* Alle Zahlen beziehen sich auf BASF Polyethylen geringer Dichte, das bei 22 °C gleich 100 gesetzt wurde; je kleiner die Zahl ist, um so weniger Geschmacksmittel wurde absorbiert.

Erfindungsgemäss kann der Klebstoff ein Copolymer aus Ethylen und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Natrium- oder Zinksalze in einem Verdünnersystem sein. Die Metallfolie ist vorzugsweise Aluminiumfolie.

Die Papierschicht ist vorzugsweise Packpapier.
 Die jeweilige Dicke der Schichten liegt im Bereich von:
 12,7 μ bis 76,2 μ , vorzugsweise 25,4 μ für die Polypropylen-
 schicht 11,
 ausreichende Dicke, um Haftung zu gewährleisten, für die
 Klebstoffschicht 12,
 12,7 μ bis 50,8 μ , vorzugsweise 25,4 μ für die Metallfolien-
 schicht 13,
 ausreichende Dicke, um Haftung zu gewährleisten, für die
 Klebstoffschicht 14,
 38,1 μ bis 63,5 μ , vorzugsweise 50,8 μ für die Papierschicht 15
 und
 88,9 μ bis 127,0 μ , vorzugsweise 101,6 μ für die Polypropylen-
 schicht 16.

Die oberste Polypropylenschicht 16 haftet auf der Papier-
 schicht 15 durch Anwendung von genügend Wärme und Druck
 auf das Laminat. Falls die Anwendung von Wärme und Druck
 nicht angemessen ist, wird ein geeigneter Klebstoff eingesetzt.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel eines zusammendrückbaren Behälters
 aus dem Laminat, bei dem wie in Fig. 1 die Schichten gezeigt
 sind, wobei die Schicht 11 die innerste Schicht ist und die anderen
 Schichten aus denselben Materialien in derselben Reihenfolge
 wie in Fig. 1 gezeigt bestehen.

Durch den erfindungsgemässen zusammendrückbaren Behäl-
 ter werden die genannten Nachteile aus dem Stand der Technik
 überwunden. Der laminierte Behälterkörper und ein Sperrschul-
 terstück verhindern völlig die Produktpermeation und die Sauer-
 stoffabsorption.

Die Aussenschicht aus einem Polypropylen besteht aus einem
 thermoplastischen Material, das bei der Seitennahtbildungsstufe
 schweisbar ist und das der Papier- und Metallfolienzwischen-
 schicht angemessenen Schutz bietet. Die Nachbildung bei einer
 zusammendrückbaren Zahnpastatube des hier beschriebenen
 allgemeinen Typs ist in der US-PS 3 295 725 beschrieben, die
 hiermit durch Bezugnahme zum Bestandteil der vorliegenden

Beschreibung gemacht wird. Die Aussenschicht aus Polypropy-
 len und Papier kann weggelassen werden, wenn die Sperrschicht-
 folie ausreichende Dicke aufweist, um Beschädigungen zu wider-
 stehen; in diesem Fall wird ein thermoplastisches Material in den
 5 überlappenden Nahtbereich beim Verschweissen desselben ein-
 geführt.

Weiterhin kann bei einem dreilagigen Laminat aus Papier,
 Metallfolie und einem Polypropylen und dessen Copolymer wie
 beschrieben die Aussenschicht aus Papier sein. Da die äusserste
 und die innerste Schicht vorzugsweise dieselben sind, werden die
 10 Faltkanten der hergestellten Tuben auf bequeme Weise wärme-
 verschweisst. Ein geeigneter Klebstoff kann verwendet werden,
 wenn Wärmeschweissen nicht möglich ist. Diese Modifikation
 kommt hinzu zu den oben genannten vierlagigen Laminaten aus,
 15 von aussen nach innen, Polypropylen, Papier, Folie und Polypro-
 pylen-Copolymer.

Geeignete Klebstoffe werden zwischen den Laminatschichten
 verwendet, wenn dies erforderlich ist.

Polypropylen kann auch für das Schulterstück, die Kappe,
 20 den Hals, den Kolben und den Aufbau der Spenderventile oder
 für andere Zahnpastaspender verwendet werden, insbesondere
 in Verbindung mit den inneren Teilen, die der im Behälter
 befindlichen Zahnpasta ausgesetzt sind, und auch hier können
 25 natürlich, wenn erforderlich, geeignete Klebstoffe verwendet
 werden.

Wenn das erfindungsgemässe Material als Folie auf die
 Innenflächen der Trommeln aus Fasermaterial aufgebracht wird,
 die zur Lagerung der aromatisierten Zahnpasten verwendet
 werden, dann verlangsamt das erfindungsgemässe Material den
 30 Verlust an Geschmacksstoffen in den Trommeln und erhöht
 dadurch die Lagerstabilität.

Verschiedene Modifikationen der Erfindung wurden offen-
 bart, und diese und andere Änderungen können vorgenommen
 35 werden, ohne die neuen Konzepte der Erfindung zu veranlassen.

FIG. 1

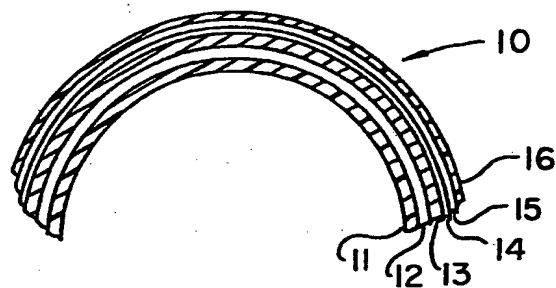


FIG. 2

